

SUPERCRITICAL DRIER

Publication number: JP2001324263

Publication date: 2001-11-22

Inventor: IKUTSU HIDEO

Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

Classification:

- international: **F26B3/04; F26B21/14; H01L21/027; H01L21/304;
F26B3/02; F26B21/14; H01L21/02; (IPC1-7): F26B3/04;
F26B21/14; H01L21/027; H01L21/304**

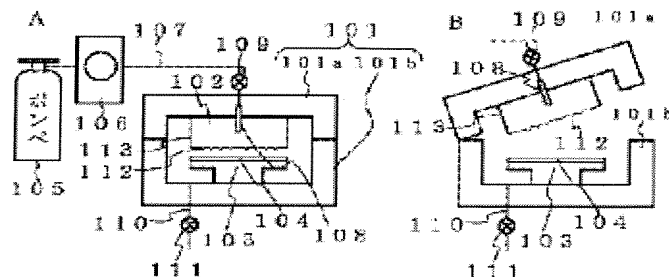
- European:

Application number: JP20000141273 20000515

Priority number(s): JP20000141273 20000515

Abstract of JP2001324263

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to carry out supercritical drying in a state wherein occurrence of pattern failure is inhibited as much as possible. **SOLUTION:** A diagonal flow plate 112 opposite to a substrate disposing table 103 is provided between a nozzle 108 and the substrate disposing plate 103. The diagonal flow plate 112 is disposed substantially in parallel with a substrate 104 disposed on the table 103.



ーンとの間での気液界面で生じる表面張力に依存することが報告されている(文献:アブライド・フィジクス・レターズ、66巻、2655-2657頁、1995年)。

【0007】この毛細管力は、有機材料からなるレジストパターンを倒すだけでなく、無機材料であるシリコンなどのより丈夫なパターンをも歪める力を有しているため、上述したリンス液による表面張力の問題は重要な問題となっている。この毛細管力による問題は、表面張力の小さなリンス液を用いて処理を行うようにすれば解決できる。例えば、リンス液として水を用いる場合、水の表面張力は約 $72 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ だが、メタノールの表面張力は約 $23 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ なので、水を直接乾燥するよりも、水をエタノールに置換した後でエタノールを乾燥する方が、パターン倒れの程度は抑制される。

【0008】さらに、表面張力が $20 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ のパーフロロカーボンを用い、パーフロロカーボン液を置換してからパーフロロカーボンを乾燥させるようにすれば、パターン倒れ抑制にはより効果的である。しかしながら、表面張力の低いリンス液を用い、パターン倒れの発生を低減できるが、液体を用い、パターン倒れのある程度の表面張力を持つため、液体を倒れる限りではある程度の表面張力が必要となる。

【0009】上記の表面張力がゼロの液体として超臨界流体がある。超臨界流体は、臨界温度および臨界圧力を越えた温度および圧力下の物質であり、液体に近い溶解力を持つが、強力や粘度は気体に近い性質を示すもので、気体の状態を保った液体といえる。この、超臨界流体は、気液界面を形成しないため、表面張力はゼロになる。したがって、超臨界状態で乾燥すれば、表面張力の概念はなくなるため、パターン倒れはなくなることになる。超臨界流体は、気体の拡散性と液体の溶解性(高粘度性)を兼ね備えたもので、液体から気体へ平衡線を経た状態から徐々にこの超臨界流体を放出すると、液体の粘度が大幅に変化できる。このため、超臨界流体で満たされた状態から徐々にこの超臨界流体を放出することから、乾燥対象の超臨界流体の界面が形成されないことから、乾燥対象の超臨界流体に表面張力を用いずに乾燥させることができる。

【0010】超臨界流体としては、多くの場合境界点が低く安全な二酸化炭素が使われている。超臨界流体を乾燥に用いる場合、最終的にアルコールをリンスとして用いたリンス処理を行い、その後、基板表面に付着しているリンス液を、密閉された容器内において二酸化炭素に置換することによって開始される。二酸化炭素は、6MPa程度に圧縮すれば常圧で液化するため、上記置換は、容器内の圧力を6MPa程度に圧力上昇させた状態で行う。基板に付着していたリンス液が完全に二酸化炭素

素に置換された後、容器内を二酸化炭素の境界点以上の温度と圧力(二酸化炭素の境界点:31度、7.3MPa)にして二酸化炭素を超臨界二酸化炭素に変換する。

【0011】最後に、上記温度を保持したまま、容器の一端を開放して超臨界二酸化炭素を外部に放出し、容器内を大気圧にまで減圧し、容器内の超臨界二酸化炭素を気化させることで乾燥を終了する。この減圧時には、二酸化炭素は液化せずに気化するため、表面張力を用いず、超臨界二酸化炭素は基板の上に形成されない。このため、基板の上の超微細パターンに倒れが発生することなく、これを乾燥させることができる。

【0012】上記の超臨界乾燥のための装置としては、例えば図10に示すように、密閉可能な容器1001内の反応室1002に、二酸化炭素を封入したポンプ1003がバルブ1004を介して接続された装置がある。この装置では、二酸化炭素導入側のバルブ1004を開けることで、容器1001内に二酸化炭素を導入し、バルブ1004に接続しているノズル1005先端より二酸化炭素を吐出し、反応室1002内に載置されている基板の上に二酸化炭素を注入する。このとき、排出側のバルブ1006を調節して反応室1002から排出される二酸化炭素の量を制限すること、と、反応室1002内の圧力を制御している。排出側と、反応室1002内の圧力を制御している。排出側のバルブ1006に、例えば自動圧力弁などを用い、

【0013】上述のように、二酸化炭素をノズル1005より基板1005に注入している状態で、容器1001を例えば31度程度に加熱し、反応室1002内の圧力を7.5MPa以上とすれば、反応室1002内の基板の上に注入された二酸化炭素が超臨界状態となる。反応室1002内の圧力は、バルブ1006を調節して反応室1002から排出される二酸化炭素の量を減らすことで、上昇させることができる。この後、バルブ1004を開じてバルブ1006を開放し、反応室1002内の圧力を低下させ、反応室1002内の基板の上に注入された超臨界状態の二酸化炭素を気化させ、超臨界乾燥が終了する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ノズルなどを用いて反応室内の基板の上に二酸化炭素を注入しても、基板上のパターン層に付着しているリンス液が置換しきれない場合があった。このように、リンス液が残存すると、超臨界乾燥を行ったとしても、リンス液の表面張力によりパターン倒れが発生してしまう。例えば、図11Aに示すように、パターン1101aが形成された基板1101をリンス液1102に浸漬してリンス処理をした後、基板1101を所定の密閉可能な容器の反応室(図示せず)内に搬入し、この反応室内に二酸化炭素を導入し、図11Bに示すように、パターン1

101aが二酸化炭素1104に浸漬した状態とす

る。

【0015】ところが、この段階で、リンス液1102の一部が、パターン1101aの間に残ってしまう場合がある。このように、リンス液1102の一部が残っていると、二酸化炭素が超臨界状態として段階で、図11Cに示すように、超臨界二酸化炭素1105とリンス液1102の界面に表面張力が発生し、パターン1101aを倒す力1106が発生してしまう。この結果、超臨界乾燥の後で、図11Dに示すように、パターン1101aの倒れが発生してしまう。上述した二酸化炭素に置換しきれない上記リンス液の残存は、パターンの間隔が狭くなるほど増加する。また、超臨界乾燥の対象となる基板が大きくなると、二酸化炭素の量の不足によるリンス液の残存が、より多く発生するようになる。

【0016】本発明は、以上のような問題を解消するためになされたものであり、パターン倒れの発生を極力抑制した状態で超臨界乾燥が行えるようにすることを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の超臨界乾燥装置は、処理対象の基板を載置する反応室を備えた密閉可能な容器と、反応室内に大気雰囲気では気体である物質の液体を供給する液体供給手段と、反応室内の基板中央部の上側に配置され、液体供給手段により供給された物質の液体を反応室内の基板上部に吐出するノズルと、このノズルと基板との間に配置され、ノズルから吐出された物質を排出する方向を、基板表面に対して90°未満の角度で、反応室の中心部を円心とする円周の方向に変化する複数の開口部を備えた斜流板と、反応室内に導入された液体を排出する排出手段と、反応室内の圧力を物質が超臨界状態となる圧力まで加圧制御する温度制御手段と、反応室内の温度を所定の温度に制御する温度制御手段とを備えるものである。この発明によれば、ノズルより吐出した物質の液体は、斜流板により流れの方向が変更されて、基板の中心部を円心とする円周の方向に斜対し、めに入流するので、基板上では、物質の液体の基板中心部を円心とする円周方向の流れが形成される。

【0018】また、本発明の超臨界乾燥装置は、処理対象の基板を載置する反応室を備えた密閉可能な容器と、反応室内に大気雰囲気では気体である物質の液体を供給する液体供給手段と、反応室内の基板配置位置より上の基板側方に配置され、液体供給手段により供給された物質の液体を基板の方向に吐出するノズルと、反応室内に導入された液体を排出する排出手段と、反応室内の圧力を物質が超臨界状態となる圧力まで加圧制御する温度制御手段と、反応室内の温度を所定の温度に制御する温度制御手段とを備えるものである。この発明によれば、ノズルより吐出した物質の液体は、基板の一端方向より基板上に

流入して基板の他端方向に吐出していき、基板上では一端方向から他端方向への流れが形成される。

【0019】上記発明において、ノズルと基板との間に配置され、ノズルから吐出された物質の流れの方向を、基板全域に拡散する。前記発明において、液体供給手段は、物質の液体を収容するポンプと、このポンプ内に収容された物質の液体を反応室内に配管を介して圧送する圧送手段とから構成すればよい。また、上記の物質は、二酸化炭素であり、また、超臨界状態は、二酸化炭素を含む状態を含む。

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

実施の形態1

図1は、本発明の実施の形態における超臨界乾燥装置の構成を示す断面図である。本超臨界乾燥装置は、密閉可能な容器101からなり、容器101は、容器上部101aと容器下部101bから構成されている。容器101内には、反応室102が形成され、容器下部101bの反応室102内側には基板載置台103が固定され、基板載置台103上に処理対象の基板104が載置される。また、図1Bに示すように、容器上部101aと容器下部101bは、分割可能であり、容器101は、反応室102を外側に開放可能に構成されている。なお、容器は一体に形成され、密閉可能で反応室内に流通する開口より搬入搬出できる構成としてもよい。

【0021】また、ポンプ105は、二酸化炭素が収容され、ポンプ105から送出された二酸化炭素が、圧送ポンプ106により配管107を圧送され、圧送された二酸化炭素は、配管107に流通するノズル108から基板載置台103上の基板104上に注される。配管107の途中には、配管107内を輸送される二酸化炭素の流量を制御するバルブ109が設けられている。なお、圧送ポンプ106を用いず、ポンプ105より二酸化炭素を直接供給する構成としてもよい。反応室102内に導入された二酸化炭素は、排出口110から容器101外部に排出される。排出口110には、反応室102からの排出量を制御するバルブ111が設けられている。圧送ポンプ106からの圧送量とバルブ111の開閉量により反応室102内の圧力が制御できる。

【0022】加えて、本実施の形態の超臨界乾燥装置は、ノズル108と基板載置台103との間に、基板載置台103に斜対して斜流板112を設けるようにし、また、斜流板112は、基板載置台103上に載置される基板104に対して、実質的に平行となるように配置される。斜流板112は、例えば、図2Aの平面図に示すように、円板の中心部より円板の外側に向かって徐々に

を熔閉構造とした後、圧送ポンプ106を動作せよかつバルブ109を開放し、ポンプ105より液状二酸化炭素をノズル108に圧送し、ノズル109先端より液状二酸化炭素を約100ミリリットル/cm²で吐出せよ。また、バルブ111の開放量を制御すること、反ら成室102内の圧力、すなわち基板104およびバタリー104a周囲の圧力を7.5MPaとし反成室102内の温度は23℃とした。

【0023】容器101に圧送されてきた液化二酸化炭素は、ノズル108より吐出して給液板112に投入される。給液板112には流入した液化二酸化炭素は、給液板112上を四方に拡散し、給液板112上を四方に拡散した液化二酸化炭素は、開口部121より給液板112下側の給液104方向に流れ出る。このとき、開口部121より給液104方向に投げ入れられ、フィン122より下方に流れ出した液化二酸化炭素は、フィン

【0027】ノズル108より吐出した液化二酸化炭素は、給液板112を介して基板104上に到達し、図4Bに示すように、基板104表面は液化二酸化炭素4.0に浸漬する状態となる。このとき、上述のように、基板104上を回転するように基板中心から外周へ流れていく液化二酸化炭素の流れが形成され、パターン104a間のリンス液も効率よく液化二酸化炭素に置換される。

【0028】この調整処理を20分間行っした後、反応室102内の圧力を7.5MPaのままとし、加えて液体二酸化炭素の温度を3℃として超臨界状態にし、基板222により基板104に対して斜めに流入するようにな
る。また、開口部121は、斜着板112の中心部、す
なわち基板104の中心部より放射状に配置され、フィ

20 104に超層界二酸化炭素が流入する状態とし、図4Cに示すように、パターン104aの周囲を超層界二酸化炭素403とする。この後、バルブ111の開放を増大させ、反応室102内の圧力を低下させて超層界二酸化炭素を気化させれば、図4Dに示すように、パターン104a間にリン酸液が残ることにでき、パターン104aが形成された基板104が乾燥できる。

【0029】上記のことに対し、銅箔板を用いずに超導
昇降機を行った場合、パターン層の粗れが発生していた。こ
のように、本実施形態の問題を最も顕著な状態で観察し得る
状態の作用により、パターン層のねじれた状態で超導昇降機
を行うことが可能となる。なお、液相二酸化炭素の圧送に
際しては、銅箔板による液相二酸化炭素の流れを妨げる影
響度は低いほど、銅箔板による液相二酸化炭素の圧送速
度（ mm^3/min ）となつた場合、銅箔板を配置しても、液相二酸化炭素の基礎は必ず流入角度が必
ずしも近くなる。液相二酸化炭素の基礎は約15°程度であ
るから、液相二酸化炭素の圧送速度を100mL/min以上とし

形成された基板104を本装置で処理した場合、新たに
流入した液相二酸化炭素により、すでに基板上に流入
してリソシ液が入った液相二酸化炭素が、基板外周へ
押し流される状態となる。また、銅箔板112を基板1
04と同程度の広さに形成しておけば、基板104が直
径300mmと大きなものであるとしても、基板全体に均一
に液相二酸化炭素を供給することができるようになる。なお、上記
とは逆に、基板外周から基板内側に向かって液相二酸化
炭素の流れが形成されるようによりよく、基板全体に
液相二酸化炭素が対流せず流れられる状態が得られれば、
同様の効果が得られる。

【0025】つぎに、本超臨界乾燥装置を用いた超臨界乾燥方法に関して説明する。以下では、基板上に電子線レジスト型レジストZEP-7000（日本ゼオン製）を用いてパターンを形成し、このパターン形成におけるリン

40

【0030】なお、斜流板は、図5、図6、図7に示すように、図5Aの平面図に示す斜流板501を構成してもよい。図5Aの平面図に示す斜流板501は、円板状に形成され、同一円周上に複数の開口部502を備え、各々の開口部502に同一方向性に向けて形成されたフィン503を備えるものである。図5Bは、図5AのXXX断面を示しており、図5Bは図5Aの上方より見た状態を示している。斜流板501の中心部に流

開口部502よりフィン503形成側に流れ、フィン503により斜流板501の円周方向に向く斜流となつて下方に流出する。

【0031】図6Aの平面図に示す斜溝板601は、複数の開口部602を備えている。図6Bは、矢印Yの方向から見た開口部602部分の側面を示し、図6Cは、矢印Xの方向から見た開口部602の側面を示している。開口部602を形成する凸状の部分は、処理対象の基板が研磨される側に形成される。開口部602は、円板状の斜溝板601の中心を通過交差線で4分された4つの領域内に、同一の方向向いている。図

6人において、右上の領域に配置された開口部602は、直交遊線のx軸の方向を向いている。右下の領域には、直交遊線のy軸の方向を向いている。右下の領域には、直交遊線のx軸の方向を向いている。左上の領域に配置された開口部602は、直交遊線のy軸の方向を向いている。左下の領域に配置された開口部602は、直交遊線のx軸の方向を向いている。

【0089】図7の平面図に示す実施形態701は、被動

の羽703が、線形軸状のハブ703に固定された羽根20
の羽703は、図1(a)の如く、ハブ703に固定され、
車であり、例えば螺旋送風機構に用いられる。図
る。図1(旋回手前より斜視板701に対して液状二酸化
炭素を流す方向とせよとせられ、羽702により液状二酸化炭素の
流れ方向向う向き変更されるので、この斜視板701を用いて
も、上記実施の形態と同様の効果が得られる。

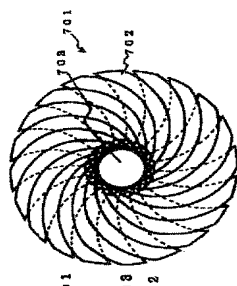
【0033】実施の形態2

つきに、本発明の他の形態について説明する。図8A

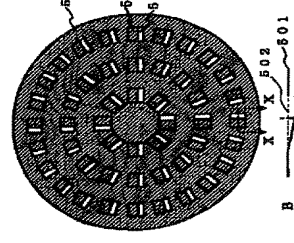
は、本実施の形態における超短線形乾燥装置の構成を示す断面図である。本超短線形乾燥装置は、密閉可能な容器101からなり、容器101は、容器上部101aと容器下部101bから構成されている。容器101の内には、反転室102が形成され、容器下部101bの反転室102内側には基板載置台103が固定され、基板載置台103上に処理対象の基板104が載置される。この実施の形態においても、前述した実施の形態と同様に、容器上部101aと容器下部101bは、分離可能であり、容器101は、反転室102を外部に開放可能に構成されている。

【0034】また、ポンプ105には、液化二酸化炭素が収容され、この液化二酸化炭素が、圧送ポンプ106により配管107で生送され、配管107に連通するノズル108から基板上に吐出される。配管107の途中には、配管107内を輸送される液化二酸化炭素の流量を制御するバルブ109が設けられている。また、反応室102内に導入された液化二酸化炭素は、排出口110から容器101外部に排出される。排出口110には、反応室102からの排出量を制御するバルブ111が設けられている。圧送ポンプ106からの圧送量とバルブ111の開閉量とにより反応室102内の圧力が制御できる。

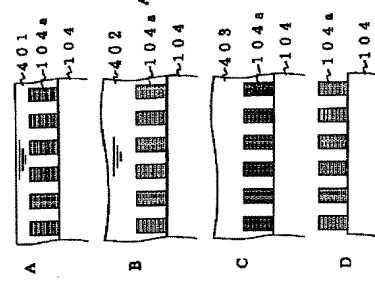
【図7】



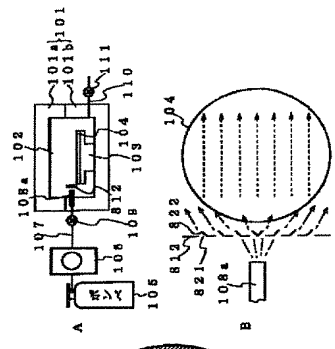
【図5】



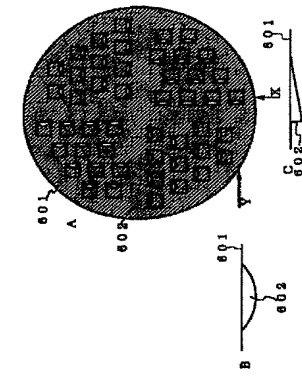
【図4】



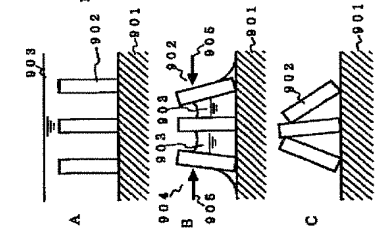
【図8】



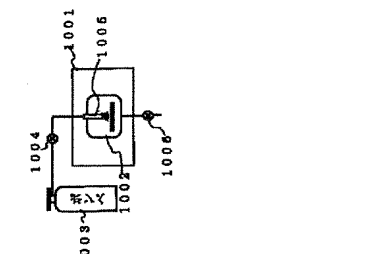
【図6】



【図9】



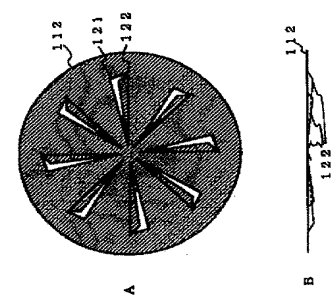
【図10】



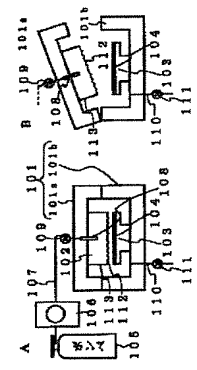
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態における超臨界乾燥装置の構成を示す構成図である。
【図2】 実施の形態の超臨界乾燥装置における斜流板112の構成を示す平面図Aと側面図Bである。
【図3】 実施の形態の超臨界乾燥装置における基板104上部付近における状態を示す斜視図である。
【図4】 実施の形態の超臨界乾燥装置を用いた超臨界乾燥方法を説明する工程図である。
【図5】 斜流板の他の形態を示す平面図Aと断面図Bである。
【図6】 斜流板の他の形態を示す平面図Aと断面図B、Cである。
【図7】 斜流板の他の形態を示す平面図である。
【図8】 本発明の他の形態における超臨界乾燥装置の構成を示す構成図である。
【図9】 リンズ処理後の乾燥におけるパターン倒れを示す工程図である。
【図10】 従来の超臨界乾燥装置の構成を示す構成図である。
【図11】 従来の超臨界乾燥方法を説明する工程図である。

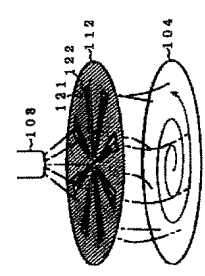
【図2】



【図1】



【図3】



【0040】 この置換処理を20分間行なった後、反応室102内の圧力を7.5MPaのままとし、加えて液体二酸化炭素の温度を35℃として超臨界状態にし、基板104に超臨界二酸化炭素が流入する状態とする。この後、バルブ111の開放量を増大させ、反応室102内の圧力を低下させて超臨界二酸化炭素を気化せしめ、パターン401a間にリンズ液が残ることなく、パターン倒れのない状態で、パターン104aが形成された基板104が乾燥できる。
【0041】 なお、上記実施の形態では、電子線レジストZEP-7000を用い、酢酸ノルマルヘキシルで現像することでパターンを形成し、また、2-プロパノールでリンズ処理を行うようにしたが、これに限るものではない。本発明は、他のレジストを用いて他の現像液でパターンを形成し、また、他の処理液を用いたリンズ処理を行う場合についても適用できるものである。また、シリコンや化合物半導体材料からなるパターンであって、本発明の超臨界乾燥装置を用いて超臨界乾燥を行うことで、パターン倒れを抑制できるようにする。加えて、上記実施の形態では、超臨界流体として二酸化炭素を用いるようにしたが、これに限るものではなく、CHF₃やNO₂などの境界点を持つ種々の液体流体を用いるようにしても同様である。

【0042】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、パターン層に付着しているリンズ液を、効率よく二酸化炭素などの物質の液体に置換できるようにするので、パターン倒れの発生を極力抑制した状態で超臨界乾燥が行えるようになるという優れた効果が得られる。

【図11】

